

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-363256

(43)Date of publication of application : 18.12.2002

(51)Int.Cl.

C08G 59/50

(21)Application number : 2001-173470

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.06.2001

(72)Inventor : SAITO HIDEAKI  
HONDO FUMIAKI

## (54) RESIN COMPOSITION FOR FORMATION OF ROLL SURFACE LAYER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition for calender rolls excellent in heat resistance, crack resistance and workability.

SOLUTION: This resin composition for formation of roll surface layer is composed of (a) an epoxy resin and (b) one kind or two kinds of amine-based curing agents selected from the group consisting of an aliphatic polyamine, an alicyclic polyamine, a heterocyclic polyamine, a polyamide polyamine having  $\leq 800$  number-average molecular weight, a polyetherpolyamine having  $\leq 1,000$  number-average molecular weight and a cyanoethylated polyamine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3576506

[Date of registration] 16.07.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-363256  
(P2002-363256A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 59/50

識別記号

F I

C 0 8 G 59/50

ページ数 (参考)

4 J 0 3 6

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-173470(P2001-173470)

(22) 出願日 平成13年6月8日 (2001.6.8)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 斎藤 英朗

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

(72) 発明者 本藤 文明

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋  
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ロール表面層形成用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性、耐クラック性、及び作業性に優れる  
カレンダーロール用樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂 (a) と脂肪族ポリアミ  
ン、脂環式ポリアミン、複素環式ポリアミン、数平均分  
子量800以下ポリアミドポリアミン、数平均分子量  
1,000以下のポリエーテルポリアミン及びシアノエ  
チル化ポリアミンからなる群から選ばれる1種又は2種  
以上のアミン系硬化剤 (b) からなるロール表面層形成  
用樹脂組成物を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（a）と脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、複素環式ポリアミン、数平均分子量800以下ポリアミドポリアミン、数平均分子量1,000以下のポリエーテルポリアミン及びシアノエチル化ポリアミンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のアミン系硬化剤（b）からなるロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項2】 前記（b）が脂肪族ポリアミン及び／若しくは脂環式ポリアミンである請求項1記載のロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項3】 前記（a）が2価フェノールのジグリシジルエーテル及びグリシジリアミンからなる請求項1又は2記載のロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項4】 前記（a）中のグリシジリアミンの割合が質量で10～70％である請求項3記載のロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項5】 35℃において5,000mPa・s以下の粘度を有する請求項1～4の何れか記載のロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項6】 さらに充填剤を添加してなる請求項1～5の何れか記載のロール表面層形成用樹脂組成物。

【請求項7】 前記請求項1～6の何れか記載の組成物で表面層を形成されてなる樹脂ロール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ロール表面層形成用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】樹脂ロールは、一般に鉄芯等の外周面に熱硬化性樹脂を注型、硬化させて表面層を得、その表面を研磨し製造される。この際使用される表面層を形成する樹脂としては、ポリイソシアヌレート樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂等が知られている（特公平3-50038号）。このエポキシ樹脂としては、耐熱性、機械的強度の観点から酸無水物や芳香族アミンを硬化剤としたエポキシ樹脂組成物が使用されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の硬化剤を用いたエポキシ樹脂においては、ゲル化に高温を要するため、初期の硬化温度を上げざるを得ず、硬化後の冷却過程における歪みが原因で、鉄芯等の表面と表面層の界面剥離や割れが起りやすいという問題があった。また、ロール走行時における熱サイクルにともなうクラックの発生にも悪影響を及ぼすことがあった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の組成を有するロール表面層形成用樹脂組成物を使用することにより、適度な可使時間を有しながら室温～50℃程度でゲル化

し、且つ硬化物の耐熱性、耐クラック性に優れることを見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は、エポキシ樹脂（a）と脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、複素環式ポリアミン、数平均分子量800以下ポリアミドポリアミン、数平均分子量1,000以下のポリエーテルポリアミン及びシアノエチル化ポリアミンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のアミン系硬化剤（b）からなるロール表面層形成用樹脂組成物である。

【0005】本発明の樹脂組成物に用いられるエポキシ樹脂（a）としては、分子中に2～10個のエポキシ基を有していれば特に限定されず、用途、目的に応じて適宜選択することができる。好ましいのは、分子中にエポキシ基を2～6個有するものであり、エポキシ樹脂のエポキシ当量（エポキシ基1個当たりの数平均分子量）は、通常65～500であり、好ましいのは90～300である。エポキシ当量が500以下であると、架橋構造がルーズにならず硬化物の耐熱性、機械的強度等の物性が良好となり、一方、エポキシ当量が65以上であると、硬化物の靱性が良好である。エポキシ樹脂の例としては、例えば特願平11-256623号に記載されたものと同じものでよいが、例えば、下記1)～7)等が挙げられる。

1) グリシジルエーテル

(i) 2価フェノール類のジグリシジルエーテル  
炭素数6～30の2価フェノール類のジグリシジルエーテル例えば、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ジクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル等；

【0006】(ii) 3官能～6官能又はそれ以上の、多価フェノール類のポリグリシジルエーテル  
炭素数6～50又はそれ以上で数平均分子量250～5000の3～6価又はそれ以上の多価フェノール類のポリグリシジルエーテル例えば、ピロガロールトリグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタントラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチルtert-ブチルtert-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、フェノール又はクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、レゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られる

数平均分子量400～5000のポリフェノールのポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0007】(iii) 2官能の脂肪族アルコールのジグリシジルエーテル

炭素数2～100、数平均分子量150～5000のジオールのジグリシジルエーテル例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ブチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(数平均分子量150～4000)ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール(数平均分子量180～5000)ジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコール(数平均分子量200～5000)ジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのアルキレンオキシド〔炭素数2～4、例えばエチレンオキシド又はプロピレンオキシド(1～20モル)〕付加物のジグリシジルエーテル等；

(iv) 3官能～6官能又はそれ以上の脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル

炭素数6～50又はそれ以上で数平均分子量290～10000の3価～6価又はそれ以上の多価アルコール類のグリシジルエーテル例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールヘキサグリシジルエーテル、ポリ(n=2～5)グリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0008】2) グリシジルエステル

炭素数6～20又はそれ以上で、1価～6価又はそれ以上の官能基数をもつ芳香族モノ又はポリカルボン酸のグリシジルエステルおよび炭素数6～20又はそれ以上で、1価～6価又はそれ以上の官能基数をもつ脂肪族もしくは脂環式モノ又はポリカルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられる。具体的には下記のものが挙げられる。

(i) フタル酸類のグリシジルエステル

フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等；

(ii) 脂肪族若しくは脂環式モノ又はポリカルボン酸のグリシジルエステル#

上記フェノール系のグリシジルエステルの芳香核水添化物、ダイマー酸ジグリシジルエステル、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジлмаレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジルグルタレート、ジグリシジリアジベート、ジグリシジルピメレート、グリシジル(メタ)アクリレート(の共)重合体、脂肪酸(炭素数8～30)のグリシジルエステル等；が挙げられる。

【0009】3) グリシジリアミン

炭素数6～20又はそれ以上で、1価～10価又はそれ

以上の官能基数をもつ芳香族アミン類のグリシジリアミンおよび脂肪族アミンのグリシジリアミン等が挙げられる。

(i) 芳香族アミン類のグリシジリアミン

N, N-ジグリシジリアニン、N, N-ジグリシジルトリイジン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアミノジフェニルスルホン、N, N, N', N'-テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、N, N, O-トリグリシジリアミノフェノール、トリグリシジルp-アルキルアミノフェノール等；

(ii) 脂肪族アミンのグリシジリアミン

N, N, N', N'-テトラグリシジルキシリレンジアミンおよびその芳香核の水添化合物、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミン、トリスグリシジルメラミン等；が挙げられる。

【0010】4) その他の鎖状脂肪族エポキシサイド  
エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等が挙げられる。

5) その他の脂環式エポキシサイド

炭素数6～50又はそれ以上で、数平均分子量90～2500、エポキシ基の数1～4又はそれ以上の脂環式エポキシサイド例えば、ビニルシクロヘキサジオキシド、リモニンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3, 4エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート、およびビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミン等が挙げられる。また、前記フェノール類のエポキシ化合物の核水添化物も含む。

6) 構造中にウレタン結合を持つウレタン変性エポキシ樹脂

ポリエーテルウレタンオリゴマーとグリシドールの反応物等があげられる。

7) 樹脂マトリクス中にアクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、カルボキシル基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(CTBN)、アミノ基末端ブタジエン-アクリロニトリル共重合体(ATBN)、シリコンゴム等を分散されたエポキシ樹脂。

【0011】1)～7)以外のものでも、アミンの活性水素と反応可能なグリシジル基を2個以上もつエポキシ樹脂であれば使用できる。これらの内で好ましくはグリシジルエーテル、グリシジリアミンであり、さらに好ましくは2価フェノール類のジグリシジルエーテルである。また、エポキシ樹脂としては上記の2価フェノールのジグリシジルエーテル及びグリシジリアミンからなるものが特に好ましい。ジグリシジルエーテルとグリシジ

ルアミンの配合割合は質量比で好ましくは30:70~90:10であり、さらに好ましくは60:40~90:10である。グリシジルアミンが70以下であると耐熱性が良好であり、10以上であると可使時間が十分確保できて好ましい。

【0012】本発明で使用する硬化剤(b)は、脂肪族ポリアミン、脂環式ポリアミン、複素環式ポリアミン、数平均分子量800以下ポリアミドポリアミン、数平均分子量1,000以下のポリエーテルポリアミン及びシアノエチル化ポリアミンからなる群から選ばれる1種又は2種以上のアミン系硬化剤である。これらは用途、目的に応じて適宜選択することができる。具体的には下記のもの挙げられる。

(1) 脂肪族ポリアミン類(炭素数2~18):例えば炭素数2~6のアルキレンジアミン[エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等]、ポリアルキレン(炭素数2~6)ポリアミン[ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等];これらのアルキル(炭素数1~4)又はヒドロキシアルキル(炭素数2~4)置換体[ジアルキル(炭素数1~3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン等];脂環又は複素環含有脂肪族ポリアミン、例えば3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン等;芳香環含有脂肪族アミン類(炭素数8~15)、例えばキシリレンジアミン、テトラクロロ-p-キシリレンジアミン等;

(2) 脂環式ポリアミン(炭素数4~15)、例えば1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4,4'-メチレンジシクロヘキサジアミン(水添メチレンジアニリン)、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン等;

(3) 複素環式ポリアミン(炭素数4~15)例えばピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1,4-ジアミノエチルピペラジン等;

【0013】(4) 数平均分子量800までのポリアミドポリアミン[例えばジカルボン酸(ダイマー酸等)と過剰の(カルボン酸1モル当り2~4モル又はそれ以上の)ポリアミン類(上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミン]等、例えば、市販のポリマイドL-4051(三洋化成工業社製)、トーマイド#255(富士化成工業社製)、アンカマイド350A(エアプロダクツ社製)等が使用できる。

(5) 数平均分子量1000までのポリエーテルポリア

ミン[ポリエーテルポリオール(ポリアルキレングリコールなど)のシアノエチル化物の水素化物等];

(6) シアノエチル化ポリアミン[例えばアクリロニトリルとポリアミン類(上アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミン等)との付加反応により得られるシアノエチル化ポリアミン、例えばビスシアノエチルジエチレントリアミン等]等が挙げられ、これらは単独または1種以上混合して使用できる。これらのアミン系硬化剤のうち好ましくは、35℃における粘度が1~300mPa・sのものであり、硬化性の面からさらに好ましくは上記(1)、(2)、(5)及び(6)であり、特に好ましくは(1)、(2)であり、耐熱性、機械的強度の面から最も好ましくは(2)である。

【0014】又、下記の炭素数6~20の芳香族系アミンを上記の他のアミンと併用して使用してもよい。芳香族系アミンの量はアミン系硬化剤全体に対して30質量部以下であることが好ましい。30質量部以下であると、粘度が高くなりすぎず、硬化性も問題ない。芳香族系アミンとしては下記の(i)~(iii)のものが挙げられる。

(i) 非置換芳香族ポリアミン

1,2-,1,3-及び1,4-フェニレンジアミン,2,4'-及び4,4'-ジフェニルメタンジアミン,クルードジフェニルメタンジアミン[ポリフェニルポリメチレンポリアミン],ジアミノジフェニルスルホン,ベンジジン,チオジアニリン,ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン,2,6-ジアミノピリジン,m-アミノベンジルアミン,トリフェニルメタン-4,4',4"-トリアミン,ナフチレンジアミン等;

【0015】(ii) 核置換アルキル基(例えばメチル,エチル,n-及びi-プロピル,ブチル等の炭素数1~炭素数4アルキル基)を有する芳香族ポリアミン2,4-及び2,6-トリレンジアミン,クルードトリレンジアミン,ジエチルトリレンジアミン,4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジフェニルメタン,4,4'-ビス(o-トルイジン),ジアニシジン,ジアミノジトリルスルホン,1,3-ジメチル-2,4-ジアミノベンゼン,1,3-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン,1,3-ジメチル-2,6-ジアミノベンゼン,1,4-ジエチル-2,5-ジアミノベンゼン,1,4-ジイソプロピル-2,5-ジアミノベンゼン,1,4-ジブチル-2,5-ジアミノベンゼン,2,4-ジアミノメシチレン,1,3,5-トリエチル-2,4-ジアミノベンゼン,1,3,5-トリイソプロピル-2,4-ジアミノベンゼン,1-メチル-3,5-ジエチル-2,4-ジアミノベンゼン,1-メチル-3,5-ジエチル-2,6-ジアミノベンゼン,2,3-ジメチル-1,4-ジアミノナフタレン,2,6-ジメチル-1,5-ジアミノナフタレン,2,6-ジイソプロピル-1,5-ジアミノナフタレン,2,6-ジブチル

ー1, 5-ジアミノナフタレン, 3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン, 3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン, 3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 5-ジエチル-3'-メチル-2', 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2', 4'-ジアミノジフェニルメタン, 3, 3'-ジエチル-2, 2'-ジアミノジフェニルメタン, 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン, 3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン, 3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン, 3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル, 3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン等; 及びこれらの異性体の種々の割合の混合物;

【0016】(iii) 核置換電子吸引基(例えばC1, Br, I, F等のハロゲン; メトキシ, エトキシなどのアルコキシ基; ニトロ基等)を有する芳香族ポリアミン: メチレンビス-*o*-クロロアニリン, 4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン, 2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン, 3-アミノ-4-クロロアニリン, 4-ブromo-1, 3-フェニレンジアミン, 2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン, 5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン, 3-ジメトキシ-4-アミノアニリン; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブromo-ジフェニルメタン, 3, 3'-ジクロロベンジジン, 3, 3'-ジメトキシベンジジン, ビス(4-アミノ-3-クロロフェニル)オキシド, ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)プロパン, ビス(4-アミノ-2-クロロフェニル)スルホン, ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)デカン, ビス(4-アミノフェニル)スルフィド, ビス(4-アミノフェニル)テルリド, ビス(4-アミノフェニル)セレニド, ビス(4-アミノ-3-メトキシフェニル)ジスルフィド, 4, 4'-メチレンビス(2-ヨードアニリン), 4, 4'-メチレンビス(2-ブromoアニリン), 4, 4'-メチレンビス(2-フルオロアニリン), 4-アミノフェニル-2-クロロアニリン等;

(iv) 2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン[上記芳香族ポリアミンの-NH<sub>2</sub>の一部又は全部が-NH-R' (R'はアルキル基例えばメチル, エチルなどの低級アルキル基)で置き換ったもの]例えば4, 4'-ジ(メチルアミノ)ジフェニルメタン, 1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼン等;

【0017】(a)と(b)の比率は、(a)のエポキシ基1当量に対して(b)の活性水素基が好ましくは0.7~1.5当量であり、さらに好ましくは0.8~1.2当量である。0.7以上1.5以下であると、硬化不良または未反応化合物による耐熱性や機械的強度の低下がない。

【0018】本発明のロール表面層形成用樹脂組成物中には、強度、弾性率等の性能、耐久性、導伝性、熱伝導性等の機能に代表される物性の改良、流動性、収縮性等の成形加工性の向上、あるいは、増量、省資源といった経済面の改善を目的に、充填剤を添加してもよい。充填剤は無機系と有機系があるが、その何れを使用してもよい。無機系充填剤としては、アルミナ、ガラスビーズ、フォラストナイト、酸性白土、酸化鉄、シリカ、クロム酸鉛、ニッケルスラグ、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、カーボンブラック、クレイ、タルク、酸化チタン、生石灰、カオリン、ゼオライト、ケイソウ土等が挙げられる。有機系充填剤としてはコールドール、ポリエチレン粉末、粉末繊維、塩化ビニルペーストレジン、塩化ビニリデン樹脂バルーン等が挙げられ、強度、内部応力の観点から無機系充填剤が好ましく、シリカ、酸性白土、カーボンブラックが特に好ましい。これらの充填剤は、単独で、または混合して使用することができ、その使用量は、樹脂100質量部に対して好ましくは10~110質量部、さらに好ましくは20~90質量部、特に好ましくは40~80質量部である。10質量部以上であると樹脂強度が向上し、110質量部以下であると、充填剤による内部応力の増大がなく、また、粘度も高くなりすぎないため注入しやすい。尚、これらの充填剤は、2種以上併用して使用しても差し支えない。

【0019】本発明の組成物中には硬化速度の調整のために硬化促進剤が加えられてもよい。これらの例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノール、アルキルフェノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、キシレノール、サリチル酸、トルエンスルホン酸メチル等が挙げられる。これらを加える場合、組成物中の含有率は組成物全体を100質量部として、好ましくは0~10質量部、さらに好ましくは、0~5質量部である。また、本発明の組成物中には他にも各種の添加剤が加えられても良く、例えば酸化防止剤(ヒンダードアミン類、ハイドロキノン類、ヒンダードフェノール類、硫黄含有化合物等)、シランカップリング剤(アミノシラン、メルカプトシラン、エポキシシラン等)、消泡剤(アルコール系、鉱物油系、シリコーン系、各種界面活性剤等)、チクソ化剤(ベントナイト系の無機系、水添ヒマシ油ワックス、ステアリン酸カルシウム等の有機系等)、沈降防止剤(ポリカルボン酸塩等の有機系、ケイ酸マグネシウム等の無機系)等を添加してもよい。これらを加える場合、組成物中の含有率は組成物全体を100質量部として、好ましくは0~3質量

部である。

【0020】本発明のロール表面層形成用樹脂組成物は、通常(a)を含有する主剤及び(b)を含有する硬化剤の2液より構成されるが、上記充填剤、硬化促進剤、及び他の添加剤は主剤成分、硬化剤成分いずれに加えられてもよい。これらは、それぞれ従来法に従い配合し製造されるが、一般には下記のようにして得られる。すなわち、主剤の場合は、上記成分(主剤成分、充填剤等)を所定量、通常高粘度用混合攪拌機等に投入し、20℃～150℃、好ましくは20℃～100℃にて攪拌し、目的の主剤を得る。得られた主剤は、好ましくは35℃での粘度が5～8,000mPa・sの液状混合物である。一方、硬化剤の場合は、上記成分(硬化剤成分、硬化促進剤等)を所定量、通常混合攪拌機等に投入し、20℃～150℃、好ましくは50℃～100℃の温度で混合攪拌し、目的の硬化剤を得る。得られた硬化剤は、通常35℃での粘度が1～300mPa・sの液状混合物である。こうして得た主剤と硬化剤を、室温あるいは必要により加熱して、通常三本ロール等で混合し、本発明のロール表面層形成用樹脂組成物を得る。この組成物は、35℃での粘度が好ましくは5,000mPa・s以下であり、さらに好ましくは3,000mPa・s以下である。

【0021】本発明の組成物を鉄芯等の表面に硬化させて層を形成することにより、カレンダーロールを製造することが出来るが、上記のように樹脂粘度が低いために、フィラー等の高充填が可能であり、繊維等への含浸性もよい。また、室温～50℃程度での注型及びゲル化が可能であるため、初期注入時の液比重と硬化物の室温での固体比重との差が小さく、硬化後冷却したときの歪みも小さくなると考えられる。本発明のロール表面層形成用樹脂組成物を用いたカレンダーロールの製造法としては特に限定されないが、例えば直接注型法、遠心注型法が挙げられる。直接注型法では、表面をブラスト処理した後、接着剤塗布あるいはガラスクロス、カーボンファバー等を含浸させた接着剤層処理した鉄芯を樹脂注型用モールドにセットし、通常20℃～50℃に温調した本発明の樹脂組成物を注入し、硬化させ、最後に樹脂ロールの表面研磨を行いカレンダーロールを得る。該組成物の注入温度が50℃以下であると、組成物の注入が終了する前にゲル化することがなく、可使時間も十分確保できる。また、注入温度が20℃以上であると粘度が低く、注入速度が遅くなったり、気泡が入ったりすることがない。該組成物の硬化は段階的に行うことが好ましく、一段階目は好ましくは20℃～50℃で2～48時間行い、最終段階目は好ましくは80℃～180℃で2～24時間行う。遠心成型法においては、遠心成形機中で上記の表面層を好ましくは直接注型法と同様の条件で硬化させ、得られた円筒状の表面層を上記のごとく処理した鉄芯に接着し、表面研磨を経てカレンダーロールを

得る。

【0022】このようにして得られるロール表面層を形成する樹脂は、第一段階目硬化後の硬化物の粘弾性スペクトルにおける損失正接がピークを示す温度(T<sub>g1</sub>)は、好ましくは第一段階目硬化温度(T<sub>1</sub>)以上であり、さらに好ましくはT<sub>g1</sub>≥T<sub>1</sub>+15である。T<sub>g1</sub>がT<sub>1</sub>以上であると、次の硬化温度に昇温する際、軟化あるいは流動化しにくいので好ましい。また、最終段階目硬化後の硬化物の粘弾性スペクトルにおける損失正接がピークを示す温度(T<sub>gf</sub>)は、好ましくは140℃以上であり、さらに好ましくは160℃以上である。T<sub>gf</sub>が140℃以上であると、100℃以上の高温でのロール走行にも耐えうる。粘弾性スペクトルにおける損失正接がピークを示す温度の測定法の一例を下記に示す。

【0023】[動的粘弾性測定法]レオバイブロンDDV-25FP(エーアンドディー社製：動的粘弾性測定装置)を用い、引っ張りモード、加重50kgf、振動周波数10Hz、温度幅30～200℃で、粘弾性スペクトルにおける損失正接がピークを示す温度(T<sub>g1</sub>及び下記のT<sub>gf</sub>)を測定する。

【0024】上述のように、本発明の該組成物でロール表面層を形成された樹脂ロールは、耐熱性、耐クラック性、熱サイクル等の耐久性に優れ、製紙カレンダーロール、水切りロール、圧延ロール、さらには樹脂注型品、FRP材料等に非常に有効に使用できる。

【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお本文中の部は質量部を表す。

製造例1

2Lのガラス製容器に、エピコート828(ビスフェノールA型エポキシ樹脂；油化シェルエポキシ社製)80部、GOT(N,N-ジグリシジルトルイジン；日本化薬社製)10部、GAN(N,N-ジグリシジリアニリン；日本化薬社製)10部を投入し、80℃にて30分攪拌したところ、粘度1,100mPa・s(35℃)淡黄色透明液体を得た。これを主剤(1)とした。

【0026】製造例2

エピコート828 70部、GOT 20部、ELM-100(トリグリシジルp-アルキルアミノフェノール；住友化学社製)10部を投入し、製造例1と同様に、粘度850mPa・s(35℃)淡褐色透明液体を得た。これを主剤(2)とした。

【0027】製造例3

2Lのガラス製容器にPACM-20(4,4-ジアミノジシクロヘキサン；サンアプロ社製)47部、アンカミン2049(3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジシクロヘキサン；エアープロダクツ社製)53部を中粘度用混合攪拌機に投入し、50℃、にて30分攪拌・均一溶解し、粘度60mPa・s(35℃)の淡桃色

透明液体を得た。これを硬化剤(1)とした。

#### 【0028】製造例4

カヤハードA-A(2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン;日本化薬社製)50部、MDA-150(ジアミノジフェニルメタン;三井化学社製)50部を高粘度用混合攪拌機に投入し、80℃、760mmHgにて60分溶解攪拌し、1,800mPa・s(35℃)の褐色液体を得た。これを硬化剤(2)とした。

#### 【0029】実施例1

35℃に温調した主剤(1)、硬化剤(1)及びイムシルA-8(龍森社製;シリカ、平均粒径2.2μm)を表1に示す配合比で加え、混合攪拌機に投入し、十分攪拌することによりロール表面層形成用樹脂組成物を作成した。B型回転粘度計を用いて粘度を測定後、2枚のガラス板の間に8mm厚のシリコーンゴムを挟んで作成し

た注型板に上記組成物を注入し、35℃で24時間一段階目の硬化を行った。次に、100℃で4時間硬化し、さらに180℃で4時間最終段階目の硬化を行った。一段階目硬化後の硬化物についてTg1、最終段階目硬化後の硬化物についてTgf及びショアD硬度を以下の方法で評価した。結果を表2に示す。

【0030】[Tg1及びTgfの測定]前記した動的粘弾性測定に基づいて行った。

[ショアD硬度]ASTM2240に従って測定した。

#### 【0031】実施例2、3及び比較例1

主剤と硬化剤を表1の通りに配合、硬化させ、実施例1と同様にして実施例2、3及び比較例1のTg1及びTgfを測定した。結果を表2に示す。

#### 【0032】

##### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
組成物	主剤(1)	100	100	—	100
	主剤(2)	—	—	100	—
	硬化剤(1)	33	33	33	—
	硬化剤(2)	—	—	—	34
	イムシルA-8	70	150	70	70
粘度(mPa・s/35℃)		2500	5000	1950	6300

【0033】実施例1～3、及び比較例1の組成物を用い、以下に示す方法で耐寒クラック性を評価した。結果を表2に示す。

【耐寒クラック性】50mmφ×50mmのステンレス製円柱容器の底面中央に、ねじ部分10mmφ×50mmのボルトを接着剤で立てて取り付けた。次に、組成物を流し込み、前記実施例1と同じ条件で硬化した。常温

まで冷却後、円筒状に成型された樹脂硬化物の外周面に、長さ3mm、深さ1mmの傷を付け、-20℃の冷媒中に浸して、クラックの成長をみた。一時間後冷媒から取り出して傷の状態を観察し、クラックの成長がないものを○、クラックが成長したものを×とした。

#### 【0034】

##### 【表2】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
Tg1(℃)	57	60	62	ゲル化せず
Tgf(℃)	172	168	180	170
ショアD硬度	91	93	91	91
耐寒クラック性	○	○	○	×

【0035】表1、表2から明らかなように、本実施例によるロール表面層形成用樹脂組成物は、従来のロール表面層形成用樹脂に比べ低粘度であり、耐寒クラック性に優れることがわかる。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明のロール表面層形成用樹脂組成物

は、下記の優れた効果を奏する。

(1)低粘度であるため、作業性に優れる。

(2)低温での注型及びゲル化が可能であり、耐寒クラック性が優れるので、ロール製造時、及びロール走行時における熱サイクルによる樹脂ロールの割れや破壊の発生割合が大きく低減できる。



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J036 AA01 AB01 AB02 AB03 AB07  
AB09 AB10 AB12 AC01 AC02  
AC03 AC05 AD01 AD04 AD05  
AD07 AD08 AF06 AF08 AG04  
AG05 AG07 AH01 AH02 AH05  
AH07 AJ08 AJ09 AJ18 AK03  
AK11 DB05 DB16 DC03 DC04  
DC06 DC07 DC09 DC10 DC11  
DC12 DC14 DC17 DC38 DD02  
DD04 DD05 FA02 FA03 FA05  
FB02 FB03 FB05 FB12 FB13  
FB14 FB16 FB18